

# 4 Priority doc  
DHA/GHTO  
11-9-01

11040 U.S. PRO  
09/820385  
03/29/01

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Shunji WADA et al.

Batch:

Serial No.: NEW APPLICATION

Group Art Unit:

Filed: March 29, 2001

Examiner:

For: SUBSTRATE WITH TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND  
ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE USING THE SAME

CLAIM FOR PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

JAPAN 2000-186106 June 21, 2000

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application is filed herewith. It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. 119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

03/29/01  
Date

Marc A. Rossi  
Marc A. Rossi  
Registration No. 31,923

Attorney Docket: WATA:010

## 日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月21日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-186106

出 願 人

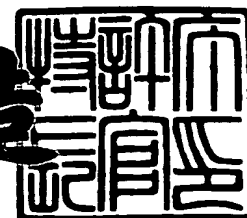
Applicant (s):

日本板硝子株式会社

001年 3月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3013773

【書類名】 特許願

【整理番号】 00P198

【提出日】 平成12年 6月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 14/08  
C23C 14/12  
C23C 14/48  
H05B 33/26  
H05H 1/04

【発明の名称】 透明導電膜付き基板及び該透明導電膜付き基板を使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 和田 俊司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 加藤 之啓

【特許出願人】

【識別番号】 000004008

【氏名又は名称】 日本板硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081880

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡部 敏彦

【電話番号】 03(3580)8464

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007065

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 透明導電膜付き基板及び該透明導電膜付き基板を使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基板の表面に透明導電膜が形成された透明導電膜付き基板において、

前記透明導電膜は、表面の仕事関数が  $4.9 \text{ eV} \sim 5.5 \text{ eV}$ 、表面高低差が  $1 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$ 、及び比抵抗が  $1.6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{m}$  以下であることを特徴とする透明導電膜付き基板。

【請求項 2】 前記透明導電膜は、酸化スズと酸化インジウムとの混合物である酸化インジウムスズを被蒸発物質としてイオンプレーティング法により前記透明基板の表面に形成され、

かつ、前記酸化インジウムスズに対する酸化スズの含有率が、 $4 \sim 6 \text{ wt} \%$ とされていることを特徴とする請求項 1 記載の透明導電膜付き基板。

【請求項 3】 有機材料からなる正孔輸送層を含む多層膜が、請求項 1 又は請求項 2 記載の透明導電膜付き基板の透明導電膜表面に積層されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】 前記透明導電膜と前記正孔輸送層との間のエネルギー障壁が、 $0.7 \text{ eV}$  以下であることを特徴とする請求項 3 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は透明導電膜付き基板及び該透明導電膜付き基板を使用した有機エレクトロルミネッセンス (Electroluminescence : 電界発光、以下「EL」という) 素子に関し、より詳しくは、EL 表示素子の電極 (陽極) として使用される透明導電膜付き基板、及び透明導電膜の表面に有機多層膜が積層された有機 EL 素子に関する。

【0002】

## 【従来の技術】

有機 E L 素子は、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層からなる有機多層膜を陽極と陰極との間に介在させて電荷注入再結合型の発光動作を行う表示素子であり、駆動電圧の低電圧化と共に、有機材料の多様性から広領域の発光色の実現可能性を有するものとして、近年、盛んに研究・開発が行われている。

## 【0003】

この種の有機 E L 素子は、陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子とが、各々正孔輸送層又は電子輸送層を介して発光層に到達し、該発光層でこれら正孔と電子とが再結合することにより発光動作を実現するものであり、陰極としてはアルミニウム (A l) 等の金属材料が使用され、また陽極としては透明性が良好で電気抵抗も低い酸化インジウムスズ (Indium Tin Oxide : 以下、「ITO」という) が広く使用されている。

## 【0004】

ところで、この種の有機 E L 素子は、陽極から発光層に正孔を注入する場合、正孔は陽極－正孔輸送層間のエネルギー障壁を超えて陽極から正孔輸送層に移動するが、通常の I T O 膜では、その仕事関数が正孔輸送層のイオン化ポテンシャル  $I_p$  に比べて遥かに小さいため (正孔輸送層のイオン化ポテンシャルは、通常 5.5 ~ 5.6 e V であるのに対し、スパッタリング法で成膜された I T O 膜の表面の仕事関数は 4.2 e V ~ 4.7 e V)、正孔と電子の発光層への注入バランスが崩れ、駆動電圧が高くなる。したがって、駆動電圧を低電圧化するためには正孔の正孔輸送層への注入効率を高める必要があり、そのためには陽極－正孔輸送層間のエネルギー障壁を極力小さくする必要がある。

## 【0005】

また、前記有機 E L 素子は、陽極である透明導電膜の表面高低差 (表面凹凸) が大きいと、表面凸部には集中的に大きな電界がかかり、このため該表面凸部で微小な放電が生じ、素子が破壊して非発光点を生じ易くなり、素子の耐久性低下を招来する。したがって、透明導電膜としては表面高低差を極力小さくして優れた平滑性を有するようにすることが要請される。

## 【0006】

そして、このような観点から、透明導電膜としてのITO膜を成膜した後、アニール処理（焼なまし）を施すことによりITO膜の表面を平滑にし、その後、更なるアニール処理を施すか、又はプラズマ処理を施すことにより仕事関数を大きくして正孔輸送層との間のエネルギー障壁を小さくした技術が提案されている（特開平8-167479号公報；以下、「第1の従来技術」という）。

【0007】

該第1の従来技術では、ITOからなる非晶質な微粒子を基板上に成膜した後、非酸化性雰囲気下100～500℃でアニール処理を施すことにより微粒子を結晶成長させて10nm以下の表面高低差とし、さらに酸化性雰囲気下100～500℃でアニール処理を施すか、又はプラズマを照射することによりITO膜の表面の仕事関数を通常のITO膜よりも高め、これにより陽極－正孔輸送層間のエネルギー障壁を小さくしている。

【0008】

また、他の従来技術としては、仕事関数の高い酸化ルテニウムや酸化モリブデン、或いは酸化バナジウム等の金属酸化物をITOに添加した技術も提案されている（特開2000-72526号公報；以下、「第2の従来技術」という）。

【0009】

該第2の従来技術は、通常のITOよりも仕事関数の高い上記金属酸化物をITOに添加することにより、透明導電膜としてのITO膜の表面の仕事関数を高め、これにより陽極－正孔輸送層間のエネルギー障壁を小さくしている。

【0010】

さらに、その他の従来技術としては、ITO膜を二層構造とすることにより正孔輸送層と接する界面側ITO膜の仕事関数を大きくした技術も提案されている（特開2000-68073号公報；以下、「第3の従来技術」という）。

【0011】

該第3の従来技術は、ITO膜をスパッタリング法で形成する成膜工程中に、酸素分圧を変化させることにより界面部のイオン化ポテンシャル $I_p$ 、すなわち仕事関数が正孔輸送層のイオン化ポテンシャル $I_p$ に近付くようにし、これにより良好な正孔注入特性を得ようとしている。

## 【 0 0 1 2 】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記第 1 の従来技術では、ITO 膜の仕事関数を高めることができ、また表面高低差を 10 nm 以下に抑制して良好な平滑性を得ることができるものの、スパッタリング法で成膜しているため、比抵抗が  $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$  以上の高い数値を示すという問題点があった。

## 【 0 0 1 3 】

すなわち、有機 EL 素子は、液晶表示素子のような電圧駆動素子とは異なり、電流駆動素子であるため、消費電力や表示品位の面で配線抵抗の影響を受けやすく、したがって陽極である透明導電膜（ITO 膜）の抵抗は小さくする必要があり、このため ITO 膜の比抵抗を極力低くする必要がある。ところが、上記第 1 の従来技術のように通常のスパッタリング法で成膜された ITO 膜は比抵抗が高く、したがって配線抵抗に起因する電力損失が大きくなって消費電力の増大を招来すると共に、表示品位も悪く、高精細な画質が要求される今日の EL 素子では実用化するのは困難であるという問題点があった。

## 【 0 0 1 4 】

また、上記第 1 の従来技術は、製造工程の面においてもアニール処理等の後処理を行わなければならない、製造工程が煩雑であるという問題点があった。

## 【 0 0 1 5 】

また、上記第 2 の従来技術では、酸化ルテニウムや酸化モリブデン等の特殊で高価な金属酸化物を ITO に添加しているため、製造コストが高く、しかも第 1 の従来技術と同様、スパッタリング法で成膜しているため、比抵抗は  $7 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$  以上のものしか得られず、上記第 1 の従来技術と同様、消費電力の増大を招来すると共に表示品位に劣り、高精細な EL 表示素子としての実用化が困難であるという問題点があった。

## 【 0 0 1 6 】

さらに、上記第 3 の従来技術では、成膜工程中に酸素分圧を変更してイオン化ポテンシャル  $I_p$  の異なる二層構造の ITO 膜を形成しているが、上記第 1 及び第 2 の従来技術と同様、スパッタリング法により成膜しているため、比抵抗が高



くなり、したがって消費電力の増大を招来すると共に表示品位に劣り、高精細な E L 表示素子としての実用化が困難であるという問題点があった。

## 【 0 0 1 7 】

本発明はこのような問題点に鑑みなされたものであって、所望の高仕事関数と良好な平滑性を確保すると共に、比抵抗を低くして消費電力の節減や表示品位の向上を図ることのできる透明導電膜付き基板と該透明導電膜付き基板を使用した有機 E L 素子を提供することを目的とする。

## 【 0 0 1 8 】

## 【課題を解決するための手段】

有機 E L 素子の陽極として使用される透明導電膜は、その特性として、仕事関数が高く、また良好な平滑性を有すると共に、比抵抗を低くして消費電力を節減し且つ表示品位を優れたものとするのが望まれている。

## 【 0 0 1 9 】

しかしながら、上記各従来技術のように、スパッタリング法で I T O 膜を形成する場合、所望の低比抵抗な I T O 膜を得るためには、ガラス基板の温度を 3 0 0 ℃ 以上の高温に加熱して行う必要があり、しかもこの場合、成膜の再現性を良好なものとするためには、極めて低い成膜速度で膜形成を行なわなければならず、量産性に欠ける。また、ガラス基板温度を 3 0 0 ℃ 以上に加熱して形成した I T O 膜は、表面高低差が 3 0 n m 以上になる。

## 【 0 0 2 0 】

すなわち、スパッタリング法で透明基板上に透明導電膜を形成する場合、仕事関数や表面高低差については或る程度満足する数値を得ることは可能であるが、 $1.6 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$  以下の低比抵抗な透明導電膜を工業的に大量生産するのは難しく、消費電力の低減化や表示品位の向上を図るのは困難な状況にある。

## 【 0 0 2 1 】

そこで、本発明者等は、このような事情を考慮しつつ鋭意研究を行ったところ、酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ ) を 4 ~ 6 w t % 含有させた透明導電材料としての I T O 焼結体を被蒸発物質として使用し、イオンプレーティング法により透明基板上に透明導電膜を形成することにより、仕事関数、平滑性、及び比抵抗の全てを満足さ

せることのできる有機EL素子用の透明導電膜付き基板を得ることができるという知見を得た。

#### 【0022】

本発明はこのような知見に基づきなされたものであって、本発明に係る透明導電膜付き基板は、透明基板の表面に透明導電膜が形成された透明導電膜付き基板において、前記透明導電膜は、表面の仕事関数が $4.9\text{ eV} \sim 5.5\text{ eV}$ 、表面高低差が $1\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ 、及び比抵抗が $1.6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{m}$ 以下であることを特徴とし、さらに、前記透明導電膜は、酸化スズと酸化インジウムとの混合物である酸化インジウムスズを被蒸発物質としたイオンプレーティング法により前記透明基板の表面に形成されると共に、前記酸化インジウムスズに対する酸化スズの含有量は $4 \sim 6\text{ wt}\%$ とされていることを特徴としている。

#### 【0023】

そして、上述した仕事関数が高く平滑性に優れ、低比抵抗とされた透明導電膜の表面に有機多層膜を積層することにより、低駆動電圧で耐久性や表示品位に優れ、しかも消費電力の低い有機EL素子を得ることができる。

#### 【0024】

したがって、本発明に係る有機EL素子は、有機材料からなる正孔輸送層を含む多層膜が、上記透明導電膜付き基板の透明導電膜表面に積層されていることを特徴としている。

#### 【0025】

また、正孔輸送層のイオン化ポテンシャル $I_p$ は、一般に $5.5\text{ eV} \sim 5.6\text{ eV}$ であり、したがって、上述した透明導電膜付き基板を使用して有機EL素子を製造した場合は前記透明導電膜と前記正孔輸送層との間のエネルギー障壁は $0.7\text{ eV}$ 以下となって陽極から正孔輸送層への正孔の注入効率を向上させることができ、これにより駆動電圧の低電圧化を実現することができる。

#### 【0026】

すなわち、本発明の有機EL素子は、前記透明導電膜と前記正孔輸送層との間のエネルギー障壁が、 $0.7\text{ eV}$ 以下であることをも特徴としている。

#### 【0027】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて詳説する。

【0028】

図1は本発明に係る有機EL素子を模式的に示した断面図である。

【0029】

同図において、1はソーダライム等からなるガラス基板であって、該ガラス基板1の表面には透明導電膜としてのITO膜2が積層され、該ITO膜2の表面には有機多層膜3が積層され、さらに該有機多層膜3の表面には金属薄膜層4が積層されている。

【0030】

有機多層膜3は、ITO膜2からの正孔を輸送する正孔輸送層5と、金属薄膜層4からの電子を輸送する電子輸送層6と、該電子輸送層6と前記正孔輸送層5との間に介在された発光層7とから構成され、これら正孔輸送層5、電子輸送層6及び発光層7は、いずれも有機材料で形成されている。

【0031】

具体的には、正孔輸送層5を構成する有機材料としては、トリフェニルジアミンやm-MTDATAを使用することができ、電子輸送層6を構成する有機材料としては、シロール誘導体やシクロペンタジエン誘導体を使用することができる。

【0032】

また、発光層7は母材にドーパントが含有されており、母材を構成する有機材料としては、キノリノールアルミニウム錯体やDPVBiを使用することができる。

【0033】

また、金属薄膜層4を構成する金属材料としては、Al、Mg、In、Ag、In-Li、Mg-Sr、Al-Sr等の金属材料を使用することができる。

【0034】

このように構成された有機EL素子は、ITO膜2を陽極とし、金属薄膜層4を陰極として、ITO膜2と金属薄膜層4との間に電圧を印加すると、陽極であ

I T O 膜 2 からの正孔が正孔輸送層 5 を介して発光層 7 に到達する一方、陰極である金属薄膜層 4 からの電子が電子輸送層 6 を介して発光層 7 に到達すると、該発光層 7 で正孔と電子が再結合し、矢印 A 方向に大部分の光が放出される。

#### 【 0 0 3 5 】

そして、本実施の形態では、上記 I T O 膜 2 は、仕事関数が  $4.9 \text{ eV} \sim 5.5 \text{ eV}$ 、表面高低差が  $1 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$ 、及び比抵抗が  $1.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{m} \sim 1.6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{m}$  に設定され、また、斯かる I T O 膜 2 は、 $\text{SnO}_2$  の含有率が  $4 \sim 6 \text{ wt} \%$  とされた I T O 焼結体をタブレットに使用し、イオンプレーティング法でガラス基板 1 上に容易に形成することができる。

#### 【 0 0 3 6 】

以下、仕事関数、表面高低差、比抵抗、及び  $\text{SnO}_2$  の含有率を上述の範囲とした理由を述べる。

#### 【 0 0 3 7 】

##### (1) 仕事関数

正孔は正孔輸送層 5 を介して I T O 膜 2 から発光層 7 に注入されるが、有機 E L 素子の駆動電圧を低くするためには正孔の注入効率を高める必要があり、そのためには I T O 膜 2 と正孔輸送層 5 との間にエネルギー障壁はできるだけ小さくする必要がある。すなわち、正孔輸送層 5 として使用されるトリフェニルジアミン等の有機材料のイオン化ポテンシャル  $I_p$  は、通常  $5.5 \text{ eV} \sim 5.6 \text{ eV}$  であり、したがって I T O 膜 2 の仕事関数を、正孔輸送層 5 のイオン化ポテンシャル  $I_p$  である  $5.5 \text{ eV} \sim 5.6 \text{ eV}$  に近付ける必要がある。そして、正孔の注入効率を高め、所望の低駆動電圧化（例えば、 $20 \text{ V}$  以下）を実現するためには、I T O 膜 2 - 正孔輸送層 5 間のエネルギー障壁を  $0.7 \text{ eV}$  以下とする必要がある。そこで、本実施の形態では、I T O 膜 2 の仕事関数を  $4.9 \text{ eV} \sim 5.5 \text{ eV}$  に設定した。

#### 【 0 0 3 8 】

##### (2) 表面高低差

I T O 膜 2 の表面凹凸が顕著で表面高低差が大きいと、表面凸部に集中的に電界がかかり、このため該表面凸部で微小な放電が生じて素子の破壊を招来し、非

発光点が生じて有機EL素子の耐久性を低下させる虞がある。したがって、良好な発光状態を維持して耐久性を向上させるためにはITO膜2の表面高低差を極力小さくする必要がある。そこで、本実施の形態では、生産性等をも考慮し、表面高低差を1nm～10nmに設定した。

## 【0039】

## (3) 比抵抗

有機EL素子は、電流駆動素子であるため、消費電力や表示品位の面で配線抵抗の影響を受けやすく、低消費電力と優れた表示品位とを実現するためには陽極であるITO膜の抵抗は小さいのが望ましく、このためITO膜の比抵抗を極力低くする必要がある。すなわち、ITO膜2の比抵抗が $1.6 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$ を超えると配線抵抗に起因する電力損失が大きくなって消費電力の増大を招来すると共に、表示品位も悪くなる。一方、ITO膜2の比抵抗を $1.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$ 以下とするのは生産技術的に困難である。そこで、本実施の形態では、ITO膜2の比抵抗を $1.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot m \sim 1.6 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$ に設定した。

## 【0040】

(4) ITO焼結体中の $SnO_2$ の含有率

仕事関数、表面高低差、及び比抵抗を上述の範囲内とするには、イオンプレーティング法を使用してITO膜2をガラス基板1上に成膜する必要があるが、この場合、タブレット（被蒸発物質）であるITO焼結体中の $SnO_2$ 含有率、すなわち $SnO_2/ITO$ も重要な要素となる。

## 【0041】

すなわち、 $SnO_2/ITO$ が4wt%未満の場合は、仕事関数を大きくできる利点はあるが比抵抗が $1.6 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$ を超える大きな数値となって消費電力の増大や表示品位の悪化を招来する。一方、 $SnO_2/ITO$ が6wt%を超えた場合も、比抵抗が $1.6 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$ を超える大きな数値となり、しかもこの場合は、仕事関数が小さくなって正孔輸送層5との間のエネルギー障壁が大きくなり駆動電圧も高くなる。そこで、本実施の形態では、 $SnO_2/ITO$ を4wt%～6wt%に設定した。

## 【0042】

次に、上記 I T O 膜 2 をガラス基板 1 上に成膜する製造方法について説明する。

【 0 0 4 3 】

図 2 は上記透明導電膜付き基板の製造に使用されるイオンプレーティング装置の内部構造図である。

【 0 0 4 4 】

同図において、成膜室となる真空容器 8 の一方の側壁には排気口 9 が設けられ、他方の側壁には筒状部 1 0 が設けられている。そして、該筒状部 1 0 には圧力勾配型のプラズマガン 1 2 が装着されると共に該筒状部 1 0 の周囲には収束コイル 1 1 が配設されている。

【 0 0 4 5 】

プラズマガン 1 2 は、電磁石コイル 1 3 が内蔵されて筒状部 1 0 に接続された第 2 の中間電極 1 4 と、環状永久磁石 1 5 が内蔵されて前記第 2 の中間電極 1 4 と並設された第 1 の中間電極 1 6 と、陰極 1 7 と、該陰極 1 7 と前記第 1 の中間電極 1 6 との間に介在された円筒状のガラス管 1 8 とを備えている。

【 0 0 4 6 】

電磁石コイル 1 3 は電源 1 9 により励磁され、収束コイル 1 1 は電源 2 0 により励磁される。尚、電源 1 9 及び電源 2 0 は、共に可変電源とされている。

【 0 0 4 7 】

第 2 及び第 1 の中間電極 1 4、1 5 は夫々垂下抵抗器 2 1、2 2 を介して可変電圧型の主電源 2 3 の一端（正側）に接続され、該主電源 2 3 の他端（負側）は陰極 1 7 に接続されている。また、主電源 2 3 にはスイッチ 2 6 を介して補助放電電源 2 4 及び垂下抵抗器 2 5 が並列接続されている。

【 0 0 4 8 】

また、ガラス管 1 8 の内部には陰極 1 7 に固着された Mo（モリブデン）からなる円筒部材 2 7 と、Ta（タンタル）からなるパイプ 2 8 と、該パイプ 2 8 の先方であって前記円筒部材 2 7 に固着された  $LaB_6$  からなる円盤状部材 2 9 とが設けられ、放電ガス（例えば、所定量の酸素を含有したアルゴンガス）が矢印 B 方向からパイプ 2 8 を介しプラズマガン 1 2 の内部に供給される。

## 【0049】

真空容器 8 の底部には、タブレット（被蒸発物質）としての ITO 焼結体 30 を収容する主ハース 31 が配設され、また主ハース 31 には補助ハース 32 が周設されている。主ハース 31 は熱伝導率の良好な導電性材料、例えば、銅で形成されると共にプラズマガン 12 からのプラズマビームが入射する凹部を有し、さらに主電源 23 の正側に接続されて陽極を形成し、プラズマビームを吸引する。

## 【0050】

補助ハース 32 も主ハース 31 と同様、熱伝導率の良好な銅等の導電性材料で形成されると共に、環状永久磁石 33 及び電磁石 34 が収容され、該電磁石 34 は可変電源であるハースコイル電源 35 により励磁される。すなわち、補助ハース 32 は、主ハース 31 を囲む環状容器内に環状永久磁石 33 と電磁石 34 とを同軸上に積層して配設されると共に、電磁石 34 はハースコイル電源 35 に接続され、環状永久磁石 33 によって形成される磁界と電磁石 34 によって形成される磁界とが重畳するように構成されている。この場合、環状永久磁石 33 により発生する中心側の磁界の向きと電磁石 34 の中心側の磁界の向きとが同一方向とされ、ハースコイル電源 35 の電圧を変化させることにより、電磁石 34 に供給される電流を変化可能にしている。

## 【0051】

また、補助ハース 32 も垂下抵抗器 36 を介して主ハース 31 と同様、主電源 23 の正側に接続されて陽極を構成している。

## 【0052】

尚、真空容器 8 の上部には加熱ヒータ 37 が配設され、該加熱ヒータにより、ガラス基板 1 を所定温度に加熱する。

## 【0053】

このように構成されたイオンプレーティング装置においては、 $\text{SnO}_2$  の含有率が 4 wt % ~ 6 wt % とされた ITO 焼結体 30 を主ハース 31 の凹部に収容し、プラズマガン 12 の陰極 17 側から放電ガスがパイプ 28 に供給されると、主ハース 31 との間で放電が生じ、これによりプラズマビームが生成される。このプラズマビームは環状永久磁石 15 及び電磁石 13 により収束され、収束コイ

ル 1 2 と補助ハース 3 2 内の環状永久磁石 3 2 及び電磁石 3 3 により決定される磁界に案内されて主ハース 3 1 に到達する

そして、主ハース 3 1 に収容されている I T O 焼結体 3 0 はプラズマビームにより加熱されて蒸発し、蒸発粒子はプラズマビームによりイオン化され、加熱ヒータ 3 7 により加熱されているガラス基板 1 に I T O 膜 2 が形成される。

【 0 0 5 4 】

【実施例】

次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

【 0 0 5 5 】

本発明者等は、 $\text{SnO}_2$  の含有率が異なる 5 種類の I T O 焼結体を使用し、イオンプレーティング法により透明導電膜付き基板を作製した。

【 0 0 5 6 】

すなわち、 $\text{SnO}_2$  含有率が本発明範囲内である 4 ～ 6 w t % の I T O 焼結体をタブレットとして使用し、下記の放電条件でもってイオンプレーティング法によりガラス基板 1 上に膜厚 1 5 0 n m の I T O 膜 2 を成膜し、3 種類の試験片を作製した（実施例 1 ～ 3）。

【 0 0 5 7 】

〔放電条件〕

放電ガス：A r +  $\text{O}_2$

放電電流：2 0 0 A

真空容器内の圧力：2 . 6 6 × 1 0 <sup>-1</sup> P a （2 . 0 × 1 0 <sup>-3</sup> Torr）

放電ガス中の酸素分圧：2 . 6 6 × 1 0 <sup>-2</sup> P a （2 . 0 × 1 0 <sup>-4</sup> Torr）

ガラス基板 1 の基板温度：2 0 0 °C

また、比較例として  $\text{SnO}_2$  含有率が 3 w t % 及び 1 0 w t % の I T O 焼結体をタブレットとして使用し、上記実施例 1 ～ 3 と同様の放電条件下、ガラス基板 1 上に膜厚 1 5 0 n m の I T O 膜 2 を成膜し、2 種類の試験片を作製した（比較例 1、2）。

【 0 0 5 8 】

次いで、本発明者等は、1 0 w t % の  $\text{SnO}_2$  を含有した I T O 焼結体をター



ゲットとして使用し、直流スパッタリング装置により下記スパッタリング条件でスパッタリングを行い、ガラス基板 1 上に膜厚 1 5 0 n m の I T O 膜 2 を成膜し、試験片を作製した（比較例 3）。

## 【 0 0 5 9 】

〔スパッタリング条件〕

スパッタリングガス：A r + O<sub>2</sub>（但し、O<sub>2</sub>：1 0 vol %）

スパッタリングガスのガス圧：4 × 1 0<sup>-1</sup> P a （3. 0 × 1 0<sup>-3</sup> Torr）

供給電力：6 0 0 W

ガラス基板の基板温度：2 0 0 ℃

さらに、上記各試験片の表面に、イオン化ポテンシャル I<sub>p</sub> が 5. 6 e V のトリフェニルジアミンを積層して正孔輸送層 5 を形成し、次いでキナクドリン（約 0. 5 w t %）をドーブしたキノリノールアルミニウム錯体を前記正孔輸送層の表面に積層して発光層 7 を形成し、さらに、シロール誘導体を前記発光層 7 に積層して電子輸送層 6 を形成し、最後にアルミニウムを前記電子輸送層 6 に積層して金属薄膜層 4 を形成し、有機 E L 素子を作製した。

## 【 0 0 6 0 】

尚、上記正孔輸送層 5、発光層 7、電子輸送層 6 及び金属薄膜層 4 はいずれも周知の真空蒸着法で成膜し、各膜厚は、正孔輸送層 5 が 5 n m、発光層が 7 n m、電子輸送層 6 が 4 0 n m、金属薄膜層 4 が 4 0 n m であった。

## 【 0 0 6 1 】

そして、上記各試験片について I T O 膜 2 の表面の仕事関数、比抵抗、表面高低差、及び有機 E L 素子としての駆動電圧を測定した。

## 【 0 0 6 2 】

表 1 は I T O 膜の特性値（仕事関数、比抵抗、表面高低差）、及び有機 E L 素子の駆動電圧を示している。また、エネルギー障壁は I T O 膜 2 の仕事関数から正孔輸送層 5 のイオン化ポテンシャル I<sub>p</sub>（5. 6 e V）を減算して算出した。

## 【 0 0 6 3 】

【表1】

	SnO <sub>2</sub> /ITO (wt%)	仕事関数 (eV)	表面高低差 (nm)	比抵抗 ( $\times 10^{-2} \Omega \cdot m$ )	エネルギー 障壁(eV)	駆動電圧 (V)	評価
実施例1	6	4.9	8	1.5	0.7	20	○
実施例2	5	5.2	7	1.3	0.4	17	○
実施例3	4	5.5	6	1.6	0.1	10	○
比較例1	3*	5.6	7	1.9*	0	8	×
比較例2	10*	4.8*	6	1.9*	0.8*	23*	×
比較例3	10*	4.7*	32*	1.7*	0.9*	25*	×

注) \*は本発明範囲外

【0064】

表1中、\*は本発明範囲外の数値を示す。

【0065】

尚、仕事関数は、理研計器（株）製の表面分析装置AC-1」で測定した。また、比抵抗は4端子法によりシート抵抗を測定して算出した。さらに、表面高低差は、セイコー電子工業（株）製の「SPM3700」原子間力顕微鏡で $1 \mu m^2$ における表面の凹凸を測定した。また、駆動電圧は $0.01 A/cm^2$ の電流が流れたときの電圧を測定して算出した。

## 【 0 0 6 6 】

この表 1 から明らかなように、比較例 1 は仕事関数が  $5.6 \text{ eV}$  と高くエネルギー障壁が  $0 \text{ eV}$  であるため、駆動電圧も  $8 \text{ V}$  と低く、また表面高低差も  $7 \text{ nm}$  と小さく、したがって ITO 膜 2 の表面には局所的な電界集中が生じることもなく耐久性も良好であるが、 $\text{SnO}_2$  含有率が  $3 \text{ wt} \%$  の ITO 焼結体を使用して成膜を行っているため、比抵抗が  $1.9 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{m}$  と大きくなって配線抵抗（電力損失）も大きくなり、このため消費電力の増大や表示品位の悪化を招来することが確認された。

## 【 0 0 6 7 】

また、比較例 2 は、表面高低差が  $6 \text{ nm}$  と小さいため、ITO 膜表面に局所的な電界集中が生じることもなく耐久性も良好であるが、 $\text{SnO}_2$  含有率が  $10 \text{ wt} \%$  の ITO 焼結体を使用して成膜を行っているため、仕事関数が  $4.8 \text{ eV}$  と小さく、このため、エネルギー障壁が  $0.8 \text{ eV}$  と大きくなって駆動電圧も  $23 \text{ V}$  と高なり、しかも比較例 1 と同様、比抵抗も  $1.90 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{m}$  と大きいために配線抵抗が大きくなり、消費電力の増大や表示品位の悪化を招来することが確認された。

## 【 0 0 6 8 】

さらに、比較例 3 は、 $\text{SnO}_2$  を  $10 \text{ wt} \%$  含有した ITO 焼結体をターゲットとして使用し、しかも基板温度をイオンプレーティング法と同様、 $200^\circ\text{C}$  と比較的低い温度に設定してスパッタリングしているため、仕事関数が高くなって高い駆動電圧を必要とし、また表面高低差も  $32 \text{ nm}$  と大きく、表面凸部における電界集中に起因した素子破壊が生じ易くなって耐久性に劣り、さらに比抵抗も高く消費電力の増大や表示品位の悪化を招来する結果となった。

## 【 0 0 6 9 】

これに対して実施例 1～3 は、 $\text{SnO}_2$  の ITO 膜中の  $\text{SnO}_2$  含有率が  $4 \sim 6 \text{ wt} \%$  であるので、仕事関数を  $4.9 \text{ eV} \sim 5.5 \text{ eV}$ 、表面高低差を  $6 \text{ nm} \sim 8 \text{ nm}$ 、比抵抗を  $1.6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{m}$  以下とすることができ、駆動電圧を  $20 \text{ V}$  以下に抑制することができ、且つ平滑性が良好となって耐久性の向上を図ることができると共に、低消費電力で高品質な表示品位を得ることができ、有機 EL

素子に要求される諸特性を全て満足させることができる。

【0070】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明に係る透明導電膜付き基板は、透明導電膜の表面の仕事関数が4.9 eV～5.5 eV、表面高低差が1 nm～10 nm、及び比抵抗が $1.6 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$ 以下とされているので、有機EL素子に組み入れた場合、正孔輸送層への注入効率を確保することができると共に、良好な平滑性を確保することができ、しかも配線抵抗も小さくすることができる。

【0071】

また、上記透明導電膜付き基板は、前記透明導電膜が、酸化スズと酸化インジウムとの混合物である酸化インジウムスズを非蒸発物質としたイオンプレーティング法により前記透明基板の表面に形成されると共に、前記酸化インジウムスズに対する酸化スズの含有量は4～6 wt %とされているので、煩雑な後処理工程を要することなく、生産性にも優れた透明導電膜付き基板を容易に得ることができる。

【0072】

そして、本発明に係る有機EL素子は、有機材料からなる正孔輸送層を含む多層膜が上記透明導電膜の表面に積層されているので、正孔輸送層と透明導電膜との間のエネルギー障壁も小さく、駆動電圧を20 V以下に抑制することができ、且つ平滑性が良好であるため耐久性の向上を図ることができると共に、低比抵抗であるため電力損失も少なく、低消費電力で高品質な表示品位を得ることができる等、有機EL素子に要求される諸特性を全て満足させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係る有機EL素子を模式的に示した断面図である。

【図2】

イオンプレーティング装置の内部構造図である。

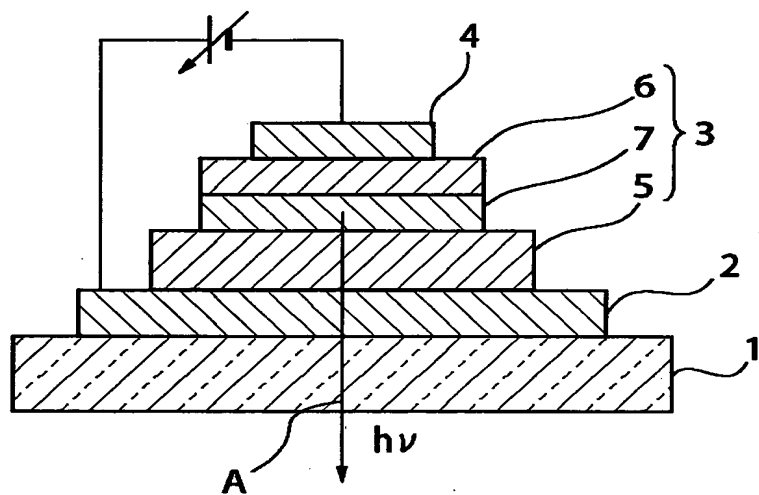
【符号の説明】

- 1 ガラス基板（透明基板）

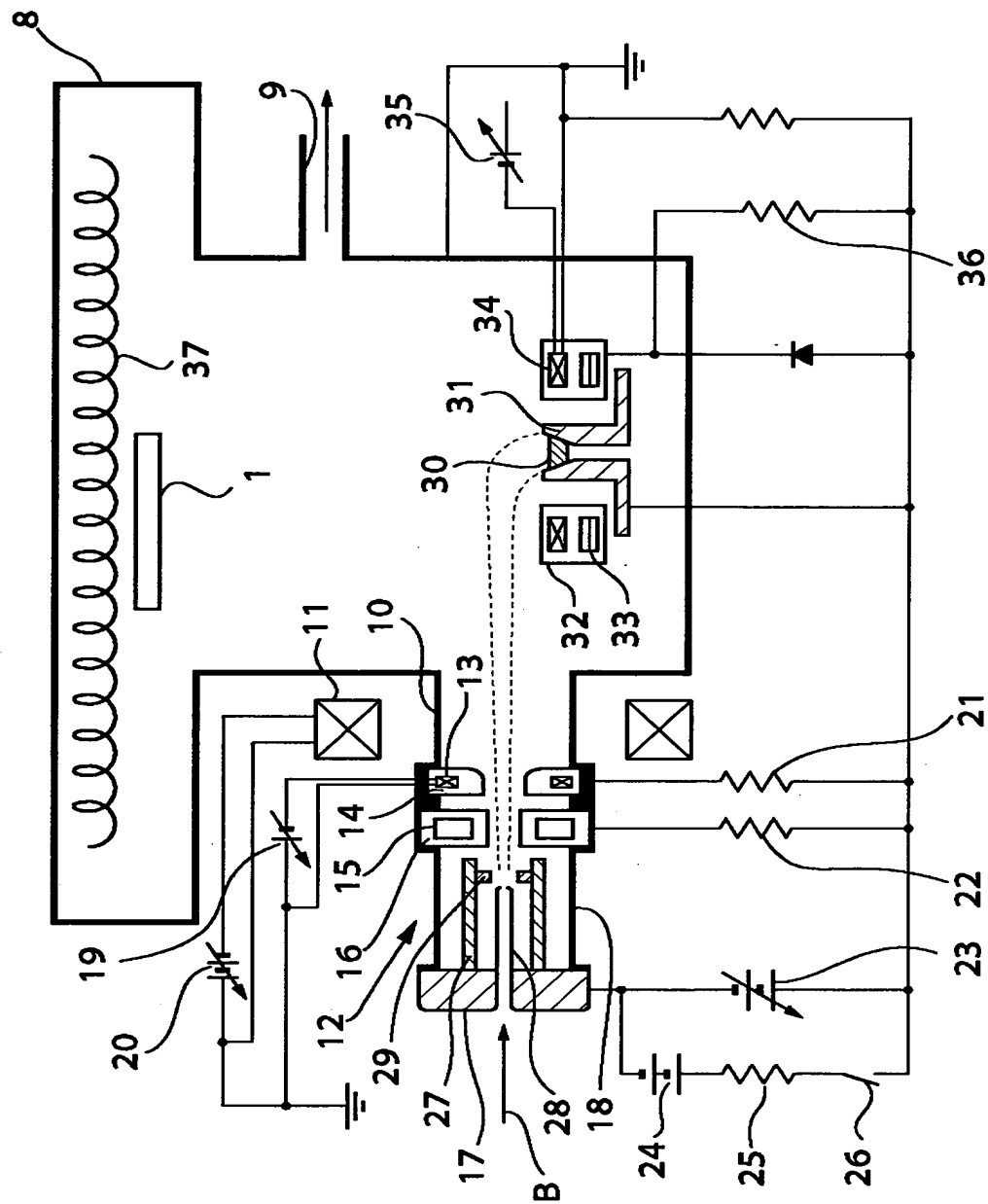
- 2 I T O 膜 ( 透 明 導 電 膜 )
- 3 有 機 多 層 膜
- 5 正 孔 輸 送 層

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 所望の高仕事関数と良好な平滑性を確保すると共に、比抵抗を低くして消費電力の節減や表示品位の向上を図ることができるようにした。

【解決手段】  $\text{SnO}_2$ 含有率が4～6wt%のITO焼結体を使用してイオンプレーティング法により、ガラス基板1上にITO膜2を成膜する。このようにして得られたITO膜2の表面の仕事関数は4.9eV～5.5eV、表面高低差は1nm～10nm、及び比抵抗は $1.6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{m}$ 以下とされる。そして、ITO膜2の表面に有機多層膜3（正孔輸送層5、発光層7、電子輸送層6）を積層し、さらに有機多層膜3の表面に金属薄膜層4を積層することにより、所望の有機EL素子が得られる。

【選択図】 図1



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004008]

1. 変更年月日 1990年 8月22日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号  
氏 名 日本板硝子株式会社
2. 変更年月日 2000年12月14日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号  
氏 名 日本板硝子株式会社